

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ
СЕРЫ С КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ ЖИДКИМИ ОТХОДАМИ**

Цейтлин М. А., Райко В. Ф.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДІВ СІРКИ З
РІДКИМИ ВІДХОДАМИ, ЩО МІСТЯТЬ КАЛЬЦІЙ**

Цейтлін М. А., Райко В. Ф.

**MATHEMATICAL MODELING OF THE SULFUR OXIDES INTERACTION
WITH CALCIUM-CONTAINING LIQUID WASTE**

Tseitlin M. A., Raiko V. F.

**Национальный технический университет
«Харьковский политехнический университет»
Харьков, Украина
michelzeitlin@gmail.com**

С целью удешевления абсорбционной очистки выбросов дымовых газов от диоксида серы предложено использовать промышленные отходы, содержащие кальций. На примере сточной жидкости содового производства разработана математическая модель кинетики процесса взаимодействия стока с известью в условиях, когда в зависимости от парциального давления диоксида серы в газе скорость абсорбции определяется диффузией в газовой пленке, или растворением твердой части суспензии. Рассмотрено использование этой модели в расчете газоочистного оборудования.

Ключевые слова: дымовые газы, диоксид серы, отходы с содержанием кальция, абсорбционная очистка, кинетика, математическое моделирование, скорость абсорбции

З метою здешевлення абсорбційної очистки викидів димових газів від діоксиду сірки запропоновано використання промислових відходів, які містять кальцій. На прикладі стічної рідини содового виробництва розроблено математичну модель кінетики процесу взаємодії діоксиду сірки з вапном в умовах, коли в залежності від парціального тиску двооксиду сірки у газі швидкість абсорбції визначається або дифузійною у газовій плівці, або розчиненням твердого частини суспензії. Розглянуто використання цієї моделі у розрахунок газоочистного обладнання.

Ключові слова: димові газы, діоксид сірки, відходи зі вмістом кальцію, абсорбційна очистка, кінетика, математичне моделювання, швидкість абсорбції

The use of industrial waste, containing calcium, has been proposed for reduce the cost of the flue gas absorption cleaning from sulfur dioxide. Using the wastewater of soda production as an example, a mathematical model is developed for the kinetics of the process of waste interaction with lime under conditions where, in depending on the partial pressure of sulfur dioxide in a gas, the absorption rate is determined by diffusion in a gas film or by dissolving the solid part of a suspension. Considered the use of this model in the calculation of gas cleaning equipment.

Keywords: flue gases, sulfur dioxide, waste with calcium content, absorption purification, kinetics, mathematical modeling, absorption rate

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых распространённых загрязнителей воздуха, имеющих антропогенное происхождение, являются оксиды серы. Попадают они в атмосферу, в основном, с топочными газами теплогенераторов, использующих органическое топливо. Не удивительно, что для очистки сбросных газов от этого загрязнителя разработан достаточно широкий спектр технологий, среди которых наибольшее применение нашел способ абсорбционной очистки с использованием известковой или известняковой суспензии в качестве абсорбента [1]. К сожалению, недостатком первого способа являются высокие затраты на получение извести и приготовление так называемого «известкового молока», а второй характеризуется сравнительно низкой скоростью абсорбции, что повышает стоимость газоочистного оборудования.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Решением актуальной задачи снижения затрат на абсорбционную очистку газа может быть использование в качестве абсорбента жидких кальцийсодержащих отходов, имеющих щелочную реакцию и способных поглощать SO_2 . Одним из многотоннажных отходов, соответствующих указанным выше требованиям является дистиллерная суспензия – сток производства кальцинированной соды, содержащий до 50 кг/м^3 твердой части с высоким содержанием кальциевых соединений в виде гидроксида, карбоната и силикатов кальция. Очистка топочных газов от диоксида серы дистиллерной суспензией является процессом, в основе химизма которого лежит необратимая химическая реакция, приводящая к образованию осадка сульфида кальция, который может окисляться кислородом, имеющимся в газе, в малорастворимый сульфат. Наиболее активным по отношению к диоксиду серы является гидроксид кальция, массовая доля которого в твердой части дистиллерной суспензии достигает 20 %. После исчерпания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и снижения pH в реакцию с SO_2 может вступать карбонат кальция, массовая доля которого достигает 60 %. Однако скорость абсорбции при этом значительно снижается. Поэтому, благодаря значительному избытку стоков в сравнении с потребностью для целей газоочистки, целесообразно использовать только гидроксид кальция, содержащийся в твердой части суспензии. Целью работы, описанной в данной статье, является разработка математических моделей, позволяющих рассчитывать основные конструктивные параметры абсорбера на основе кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы дистиллерной жидкостью.

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ

В отличие от рассматриваемых обычно случаев хемосорбции, когда активный компонент полностью растворен в жидкости, при абсорбции SO_2 дистиллерной суспензией большая часть активного вещества – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – находится в твердой фазе. Это существенно осложняет математическое описание из-за неопределенности относительно лимитирующей стадии процесса.

Интересное решение этой задачи представлено в статье [2], в которой на основе анализа кинетики процессов растворения известняка и физической абсорбции диоксида серы, получено уравнение, описывающее скорость рассматриваемого процесса. Однако применение полученных в цитированной выше работе уравнений для расчета поглощения SO_2 дистиллерной суспензией ограничено тем, что в отличие

от карбоната, гидроксид кальция, содержащийся в дистиллерной суспензии, обладает вполне ощутимой растворимостью.

Для того чтобы найти скорость абсорбции диоксида серы рассмотрим следующий упрощенный механизм процесса. Диоксид серы диффундирует сквозь газовую пленку к поверхности жидкости, где вступает в реакцию с растворенным гидроксидом кальция. Последний поступает в зону реакции в результате растворения твердого вещества. Соппротивление переносу диоксида серы и гидроксида кальция в зону реакции отсутствует. Такая модель, безусловно, сильно упрощает реальный механизм процесса, который, скорее всего, включает гидратацию диоксида серы, диссоциацию сернистой кислоты, реакцию нейтрализации и, возможно, другие стадии. Однако, как будет показано ниже, даже на основании упрощенного механизма удается построить удовлетворительную кинетическую модель.

Для каждой из последовательных стадий запишем уравнения скорости процесса, отнесенной к 1 м² поперечного сечения абсорбера и отвечающие предложенному механизму процесса.

Скорость транспорта диоксида серы через газовую пленку

$$r_{\text{SO}_2} = k_r(p_{\text{SO}_2} - p_{\text{SO}_2, \text{п}}), \quad (1)$$

где r_{SO_2} – скорость абсорбции, моль/м²·с; k_r – коэффициент массоотдачи, моль/м²·с Па p_{SO_2} , $p_{\text{SO}_2, \text{п}}$ – парциальные давления диоксида серы в основной массе газа и на поверхности массопередачи соответственно, Па.

Равновесие на поверхности раздела газовой и жидкой фаз

$$p_{\text{SO}_2, \text{п}} = H c_{\text{SO}_2, \text{п}}, \quad (2)$$

где H – константа Генри, Па м³/моль $c_{\text{SO}_2, \text{п}}$ – концентрация диоксида серы в жидкости на поверхности массопередачи, моль/м³.

Скорость химической реакции:

$$r_{\text{SO}_2} = k_p c_{\text{SO}_2, \text{п}} c_{\text{Ca(OH)}_2, \text{п}}, \quad (3)$$

где k_p – константа скорости реакции, отнесенная к площади поперечного сечения аппарата, м⁴/моль·с; $c_{\text{Ca(OH)}_2, \text{п}}$ – концентрация гидроксида кальция в зоне реакции, моль/м³.

Скорость растворения гидроксида кальция

$$r_{\text{SO}_2} = r_{\text{Ca(OH)}_2} = k_s g_{\text{шл}} (c_{\text{Ca(OH)}_2} - c_{\text{Ca(OH)}_2, \text{п}}), \quad (4)$$

где k_s – коэффициент скорости растворения твердой части суспензии моль/м²·с; $g_{\text{шл}}$ – массовая доля твердой части в дистиллерной суспензии; $c_{\text{Ca(OH)}_2}$ – растворимость гидроксида кальция в дистиллерной суспензии, моль/м³.

Исключив из системы уравнений (1) – (4) величины концентраций и парциальных давлений, относящихся к поверхности раздела газ-жидкость получим следующее уравнение:

$$r_{\text{SO}_2} = 0,5 \left(k_r p_{\text{SO}_2} + \frac{k_r k_s g_{\text{шл}} H}{k_p} + k_s g_{\text{шл}} c_{\text{Ca(OH)}_2} \right) - \sqrt{0,25 \left(k_r p_{\text{SO}_2} + \frac{k_r k_s g_{\text{шл}} H}{k_p} + k_s g_{\text{шл}} c_{\text{Ca(OH)}_2} \right)^2 - k_r k_s g_{\text{шл}} p_{\text{SO}_2} c_{\text{Ca(OH)}_2}}. \quad (5)$$

Коэффициенты, скорости реакции, скорости растворения и массоотдачи в полученном уравнении определены нами экспериментально. При 20 °С: $k_p = 0,0113 \text{ м}^4/\text{моль} \cdot \text{с}$ и $k_s = 0,59 \text{ моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$. В расчете принято: $c_{\text{Ca(OH)}_2} = 22 \text{ моль}/\text{м}^3$, $H = 56,6 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{моль}$ (рассчитано по справочным данным).

Экспериментально также было установлено, что кинетика абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией не зависит от температуры. Поэтому, допустимо принять, что произведение $k_s c_{\text{Ca(OH)}_2}$ и комплекс $k_s H / k_p$ не зависят от температуры и равны:

$$k_s c_{\text{Ca(OH)}_2} = 12,9, \text{ а } k_s H / k_p = 2922. \quad (6)$$

При подстановке в (5) численных значений соответствующих коэффициентов получим расчетное уравнение для определения скорости абсорбции

$$r_{\text{SO}_2} = 0,5 k_r p_{\text{SO}_2} + g_{\text{шл}} (1461 k_r + 6,45) - \sqrt{[0,5 k_r p_{\text{SO}_2} + g_{\text{шл}} (1461 k_r + 6,45)]^2 - 12,9 k_r p_{\text{SO}_2} g_{\text{шл}}}. \quad (7)$$

Для расчета величины k_r в специальных экспериментах с крупноперфорированной противоточной (провальной) тарелкой было получено уравнение

$$k_r = 36,4 \cdot 10^{-4} w^{\square\square\square\square} L^{0,44}, \quad (8)$$

где w – скорость газа в полном сечении контактного устройства, м/с; L – плотность орошения, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Теперь рассмотрим использование кинетического уравнения (7) в расчете противоточного абсорбера, снабженного провальными тарелками с крупной перфорацией. При разработке математической модели абсорбера были приняты следующие допущения, которые позволили упростить расчет без значительного понижения точности.

1. Рабочая линия линейна, что допустимо из-за относительно небольшой концентрации SO_2 в газе.

2. Жидкость на тарелке идеально перемешана, а газ – движется в режиме идеального вытеснения.

3. Общее давление в аппарате постоянно по всей высоте. Ошибка из-за такого допущения крайне мала, так как гидравлическое сопротивление аппарата будет составлять не более 5,5 % от общего давления в нем.

Для определенности примем, что счет тарелок идет сверху вниз. Тогда при принятых допущениях и обозначениях уравнение рабочей линии будет иметь вид:

$$L (c_i - c_0) = G (y_i - y_0), \quad (9)$$

где i – номер тарелки, считая сверху; L – расход жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$; c_i, c_0 – мольные концентрации соединений серы в абсорбенте суммарно в растворе и осадке на выходе из i -той тарелки и на входе в аппарат, соответственно, $\text{моль}/\text{м}^3$; G – мольный расход газа, $\text{моль}/\text{с}$; y_i, y_0 – мольные доли SO_2 в газе на входе в i -тую тарелку и на выходе из аппарата, соответственно.

Уравнение массопередачи для i -той тарелки будет иметь вид:

$$G (y_i - y_{i-1}) = S r_{\text{SO}_2}, \quad (10)$$

где S – площадь поперечного сечения аппарата, м^2 ; r_{SO_2} – скорость абсорбции диоксида серы, рассчитанная по уравнению (7).

Величину парциального давления диоксида серы в газе для подстановки в уравнение (7) можно рассчитывать по формуле

$$P_{\text{SO}_2} = P_{\text{общ}} \bar{y}_i, \quad (11)$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление в аппарате, Па; \bar{y}_i – среднелогарифмическая концентрация диоксида серы в газе между ее значениями на входе и выходе из тарелки.

Совместное решение уравнений (7) – (11) позволяет производить потарелочный расчет аппарата и определять количество контактных элементов, необходимых для достижения заданной степени очистки газа от диоксида серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью удешевления абсорбционной очистки от диоксида серы выбросов дымовых газов предложено использование промышленных отходов, содержащих кальций. На примере сточной жидкости содового производства разработана математическая модель кинетики процесса взаимодействия стока с известью в условиях, когда в зависимости от парциального давления диоксида серы в газе скорость абсорбции определяется диффузией в газовой пленке, или растворением твердой части суспензии. Рассмотрено использование этой модели в расчете газоочистного оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилесов Н. Г., Костюковская С. Б. Очистка газовых выбросов. Киев: Техника, 1971. 195 с.
2. Дерейко Х. О., Гумницький Я. М., Мальований М. С. Хемосорбція діоксиду сірки суспензією твердого поглинач. *Хімічна промисловість України*, 2001. № 6. С.15-19.